©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Elektrolytische Studien.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

Vorläufige Mittheilung.

Die Frage nach den Vorgängen in einer Lösung, während der elektrische Strom dieselbe durchfliesst, ist eine für die theoretische Chemie so überaus wichtige, dass dieselbe Gegenstand vielfältiger Erörterungen und experimenteller Untersuchungen geworden ist. Wenn nun auch unsere Kenntnisse über den letzten Grund der Erscheinungen noch äusserst lückenhafte sind und vielleicht noch längere Zeit bleiben werden, da ja das Wesen der Kraft, die bei diesen Erscheinungen ins Spiel kommt, noch in dichtes Dunkel gehüllt ist, so haben doch die zahlreichen Untersuchungen über die thermische Seite der Frage manche Punkte in früher ungeahnter Weise aufgeklärt und unsere Kenntnisse wesentlich gefördert.

Der einzige ruhende Punkt, den die Wissenschaft gewonnen hat, und von dem alle Theorien der Elektrolyse ausgehen müssen, ist das Faraday'sche elektrolytische Gesetz, welches in der neueren Fassung bekanntlich aussagt, dass gleich grosse Elektricitätsmengen gleich viele Valenzen zu lösen im Stande sind, woraus dann unmittelbar folgt, dass Ströme von gleicher Intensität chemisch äquivalente Mengen der beiden Jonen an den Elektroden abscheiden müssen, dass mithin die Arbeitsleistung des Stromes bei der Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der Elektrolyte dieselbe ist für sämmtliche Elektrolyte, ganz unabhängig von der chemischen Natur der in denselben enthaltenen Jonen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In diesem Satze liegen nun aber auch die Hauptschwierigkeiten für eine einheitliche Beschreibung der Phänomene. Die Mehrzahl der Chemiker hält, wie mir scheint mit gutem Grunde, an der Vorstellung fest, dass die Atome oder Atomcomplexe, aus denen die Elektrolyte bestehen, durch eine bestimmte, ihrem Wesen nach unerforschte Kraft, die Affinität, an einander gekettet sind, und zwar ist diese Affinität in erster Linie von der chemischen Natur der in Frage kommenden Theilmolekeln abhängig. Acceptiren wir diese Vorstellung, für deren Aufgebung, wie gesagt, zwingende Gründe nicht vorliegen, so bietet die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen im Sinne des Faraday'schen Gesetzes ganz unerwartete Schwierigkeiten dar.

Kupfersulfat und Zinksulfat, um ein concretes Beispiel zu betrachten, sind Elektrolyte, und zwar scheiden Ströme von gleicher Intensität aus den Lösungen dieser beiden Salze gleich grosse Mengen von Sauerstoff und Schwefelsäure an dem positiven Pole ab, während an dem negativen Pole chemisch äquivalente Mengen von Kupfer, beziehlich Zink ausgeschieden werden. Damit sich nun aber die beiden Salze in die besprochenen Theilmolekeln, Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure zerlegen können, sind seitens des Stromes ganz verschiedene Arbeitsleistungen nöthig und zwar für das Zinksulfat nahezu die doppelte Arbeitsleistung wie für das Kupfersulfat. Bei der Bildung des ersteren Salzes aus Zink, Sauerstoff und Schwefelsäure beobachtete J. Thomsen die Wärmeentwicklung:

$$(Zn, O, SO_3 aq) = 106 \cdot 01 \text{ Cal.}$$

während bei der Bildung des Kupfersulfates unter denselben Umständen ungefähr nur halb so viel Wärme entwickelt wird, nämlich:

$$(Cu, O, SO_3 aq) = 55 \cdot 96 \text{ Cal.}$$

Man mag nun über die Bedeutung derartiger thermochemischer Daten urtheilen, wie man will, man mag sie als relatives Mass der bei der Bildung der betreffenden Salze in Betracht kommenden Affinitätskräfte anerkennen oder nicht, das beweisen sie ohne Zweifel, dass bei der Bildung des Zinksulfates mehr lebendige Kraft der Theilmolekeln in Wärme umgesetzt wird als

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bei der Bildung des Kupfersulfates, dass mithin eine verschiedene Menge von Wärme oder, was principiell auf dasselbe hinausläuft, von Elektricität umgekehrt wieder in lebendige Kraft der Theilmolekeln verwandelt werden muss, um den letzteren denselben Bewegungszustand wieder zurückzugeben, der ihnen vor ihrer Vereinigung zu den betreffenden Salzmolekeln eigenthümlich war. Nun kann aber, wenn man das Bestehen von Affinitätskräften zugibt, eine Zersetzung der Salze in der Weise, wie sie der Strom nachweislich bewirkt, doch nur dann eintreten, wenn der Strom vorher diese Affinitätskräfte lockert, insoferne er den ursprünglichen Bewegungszustand der Theilmolekeln restituirt. Da nun aber zu der Zerlegung des Zinksulfates nahezu die doppelte Menge an lebendiger Kraft nothwendig ist, als zur Zerlegung des Kupfersulfates, so sollte man zunächst erwarten, dass gleich grosse Elektricitätsmengen von dem letzteren Salze noch einmal so viel zerlegen als von dem ersteren — was mit dem Faraday'schen Gesetze in Widerspruch steht.

Es müssen also bei der Elektrolyse dieser Salze noch Factoren in Betracht kommen, die in umgekehrter Weise als die zur Zersetzung nöthige lebendige Kraft von der Affinität der Theilmolekeln bedingt werden, der Strom muss ausser der Zersetzung eine Arbeit leisten, die der Affinität der Theilmolekeln umgekehrt proportional ist. Dieser Schluss, den bekanntlich schon Faraday in seinen classischen Auseinandersetzungen über die Elektrolyse gezogen hat, scheint mir noch heute unabweislich zu sein, vorausgesetzt, dass man das Bestehen einer bestimmten Affinität überhaupt zugibt.

Mit Hilfe der Faraday'schen Voraussetzung lassen sich sämmtliche Erscheinungen vollkommen ungezwungen erklären. Es würde zur Zersetzung äquivalenter Salzmengen ein Theil der Elektricität durch die rein chemische Arbeit der Paralysirung der Affinitätskräfte, ein zweiter durch die secundären dem Strome durch den Leitungswiderstand und derartige Factoren auferlegten Arbeitsleistungen verbraucht werden. Da der erstere Summand der Affinität der Jonen direct, der letztere dagegen indirect proportional wäre, so würde für alle Elektrolyte die Summe der beiden Componenten constant bleiben, es würden mithin, ganz wie das Faraday'sche Gesetz es verlangt, bei der Zersetzung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

chemisch äquivalenter Mengen sämmtlicher Elektrolyte gleiche Elektricitätsmengen verbraucht werden.

Ich habe schon an anderer Stelle (Die Elektrolyse, Wien 1883 bei Alfred Hölder, pag. 111) auf eine Versuchsreihe von Favre hingewiesen, die mir einer derartigen Auffassung der Erscheinungen nicht gerade zu widersprechen scheint. Favre fand nämlich, dass bei der Zersetzung äquivalenter Mengen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Kupfersulfat und Kupfernitrat der Kette in der That gleiche Wärme — mithin auch gleiche Elektricitätsmengen entzogen wurden, nämlich:

Für Schwefelsäure	59·895	Cal.
Salpetersäure	55·330	
Kupfersulfat	56·905	
Kupfernitrat	57·650	

Trotzdem der Strom in allen vier Voltametern verschiedene chemische Arbeit leistete, erlitt die Kette doch bei allen vier Elektrolysen dieselbe Einbusse an lebendiger Kraft.

Seine weiteren Versuche für die Ermittlung der Wärmetönungen innerhalb der Elektrolyte waren für die uns beschäftigende Frage nicht verwendbar, da er durch die Einschaltung eines bedeutenden Widerstandes, der sich in demselben Calorimeter befand, wie die Batterie, den Einfluss des Leitungswiderstandes der Elektrolyte absichtlich eliminirte.

Diese und ähnliche Überlegungen veranlassten mich, eine Untersuchung in Angriff zu nehmen, deren erste Resultate ich mir erlaube in diesen Zeilen vorzulegen. Ich kann und will für meine bisherigen Versuche nur den Titel vorläufiger Orientirungsversuche in Anspruch nehmen. Ich glaube aber, dass die Werthe, welche ich erhalten habe, die Richtung, in welcher die Resultate fernerer, genauerer Versuche ausfallen werden, ziemlich unzweideutig andeuten und ich nehme um so weniger Anstand, sie der Öffentlichkeit zu übergeben, als ich mir zugleich das ungestörte Fortarbeiten in der eingeschlagenen Richtung durch diese Publication sichern möchte.

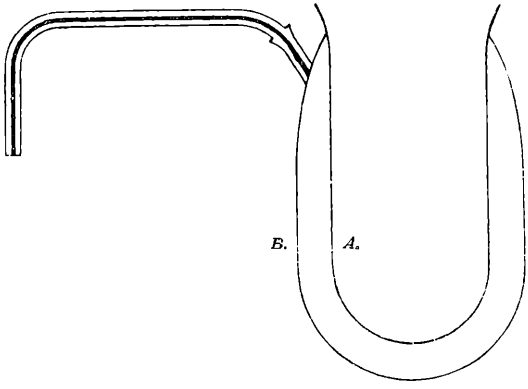
Da die mir zu Gebote stehenden Mittel die Anwendung eines genaueren Mischungscalorimeter nicht gestatteten und die Jahreszeit die Benützung des Bunsen'schen Eiscalorimeter ausschloss,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so musste ich auf ein anderes Auskunftsmittel bedacht sein. Ich fand dasselbe in einem gewöhnlichen Gewichtsthermometer, welches mir in vorzüglicher Qualität von Herrn Franz Müller in Bonn hergestellt wurde.

Mein Calorimeter bestand, wie aus der untenstehenden Skizze ersichtlich ist, aus einer Eprouvette *(A)*, welche aus möglichst dünnem Glase hergestellt wurde, und um welche ein im Glas ziemlich starker Mantel *(B)* geschmolzen war.

Der letztere war mit einem seitlichen Tubulus versehen, in welchen ein zweimal gebogenes Thermometerrohr luftdicht eingeschliffen war. Der Raum zwischen *A* und *B* wurde mit ge-



reinigtem und sorgfältig getrocknetem Quecksilber angefüllt, und einige Stunden mit dem Vacuum einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung gelassen. Hierauf wurde das Thermometerrohr in den Tubulus eingesetzt, so dass sich die Capillare desselben vollkommen mit Quecksilber anfüllte. Der ganze Apparat wurde, um Wärmeabgaben thunlichst zu verhüten, in einen dickwandigen, aus hartem Holz gedrechselten Klotz gesenkt, so dass noch ein Zwischenraum zwischen Glas und Holz blieb, welcher mit Baumwolle ausgefüllt wurde.

Die Auswerthung des Apparates wurde auf empirischem Wege durchgeführt. Ein mit einer Öse versehener massiver Cylinder aus chemisch reinem Silber, dessen Gewicht:

46·2775 Gramm

betrug, wurde mittelst eines dünnen Seidenfadens in einem Glas-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

rohr aufgehängt, welches mit einem Glasmantel umgeben war, so dass es mittelst hindurchgeleiteten Dampfes auf 100° C. erwärmt werden konnte. Die Temperatur in dem Erwärmungsrohr wurde durch ein eingehängtes Thermometer controlirt: dieselbe betrug constant 100° C. Nachdem man den Dampf zwei Stunden lang durch den Apparat geleitet hatte, so dass man sicher annehmen konnte, dass der Silbercylinder die Temperatur von hundert Graden angenommen habe, wurde derselbe schnell in die Eprouvette des Calorimeter gesenkt. In der letzteren befand sich eine abgewogene Menge von destillirtem Wasser, und dieselbe wurde verschlossen durch einen Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein Geisslerisches Thermometer geführt war, an welchem die Zehntel eines Grades genau abgelesen, die Hundertstel mit ziemlicher Sicherheit geschätzt werden konnten. Das Capillarrohr des Calorimeter ragte in ein leeres, vorher gewogenes Fläschchen.

Der ganze Apparat befand sich in einem Local des Laboratorium souterrain, welches zu keinen weiteren Versuchen verwendet wurde, so dass äussere Störungen ausgeschlossen waren. Das in dem Calorimeter befindliche Thermometer wurde mittelst eines Fernrohres abgelesen.

Drei derartige Versuche ergaben folgende Resultate:

I. Versuch.

Gewicht des in dem Calorimeter befindlichen Wassers	44·112 Gramm.
Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders	12·0° C.
Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders	13·2° C.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers	0·5334 Gramm.

Es entsprechen mithin der Temperaturerhöhung um einen Grad der hunderttheiligen Scala:

0·4445 Gramm

ausgeflossenen Quecksilbers.

II. Versuch.

Gewicht des in dem Calorimeter befindlichen Wassers	51·8525 Gramm.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders 10·0° C.
Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders 11·2° C.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers 0·5285 Gramm.

Der Temperaturerhöhung um einen Grad entsprechen mithin
0·4404 Gramm
ausgeflossenen Quecksilbers.

III. Versuch.

Gewicht des in dem Calorimeter befindlichen Wassers 48·243 Gramm.
Temperatur vor dem Einsenken des Silbercylinders 10·57° C.
Temperatur nach dem Einsenken des Silbercylinders 11·80° C.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers 0·5467 Gramm.

Es entsprechen also einem Grad Temperaturerhöhung
0·4444 Gramm
ausgeflossenen Quecksilbers.

Diese drei Versuche ergeben also, dass, wenn der Apparat um einen Grad Celsius erwärmt wird:

I. 0·4445
II. 0·4404
III. 0·4444
Mittel 0·4424

Gramm Quecksilber ausfliessen. Die Übereinstimmung zwischen den drei Versuchen ist eine ganz befriedigende; die Abweichung der drei Einzelwerthe von dem mittlerem Werthe beträgt nicht mehr als ein halbes Procent desselben. Ich will noch erwähnen, dass das in dem Calorimeter eingetauchte Thermometer unmittelbar nach dem Einsenken des Silbercylinders sehr schnell um einige Grad stieg, um dann ebenso schnell zu sinken und einen Stand einzunehmen, der sich während der Beobachtungszeit von 30 bis 45 Minuten nicht merklich änderte. Es beweist diese Beobachtung einerseits, dass die Wärmeabgabe an das Quecksilber, also die Herstellung des thermischen Gleichgewichtes

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

innerhalb des Apparates sehr schnell erfolgt, und dass anderseits der Wärmeverlust nach aussen ein zu vernachlässigender ist.

Da nun bei diesen Versuchen das Gewicht des Wassers sowohl als des eingesenkten Silbers genau bekannt war, da ferner die Temperatur des Silbers vor dem Einsenken genau bestimmt war, so lässt sich die calorische Masse des leeren Apparates — Glas, Quecksilber, Thermometer — aus der beobachteten Temperaturerhöhung unschwer berechnen. Dieselbe beträgt im Mittel der drei Versuche, bezogen auf ein Kilogramm Wasser als Einheit:

0·16417.

Ich schritt nun zu den elektrolytischen Versuchen. Der Gang derselben war folgender: In das Calorimeter wurde eine abgewogene Menge der Lösung von bekannter Concentration eingefüllt, und die vorher ausgeglühten und abgewogenen Platinelektroden eingehängt. Nachdem man den Apparat, damit sich das thermische Gleichgewicht zwischen allen Theilen desselben herstellen könne, längere Zeit hindurch sich selber überlassen hatte, wurde die Temperatur abgelesen und der Strom von zwei Bunsen'schen Chromsäureelementen hindurch geleitet. Das Ende des Capillarrohres ragte wie bei den oben besprochenen Auswerthungsversuchen in ein leeres, vorher gewogenes Glasfläschchen. Nachdem der Strom eine Zeit lang — gewöhnlich 25 bis 30 Minuten — durch die Lösung geleitet worden war, wurde er unterbrochen, die Elektroden wurden mit destillirtem Wasser abgespült, durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrocknet und gewogen. Das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers ergab die während der Abscheidung der gefundenen Metallmenge eingetretene Temperaturerhöhung, woraus die eingetretene Wärmeentwicklung unschwer berechnet werden konnte, da die calorische Masse der ganzen Vorrichtung bekannt war.

A

Versuche mit der Lösung $Cu\,SO_4 + 200\,H_2O$.

Specifische Wärme der Lösung nach J. Thomsen 0·953.

I. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers .	0·0727 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge	0·13245 Cal.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers 0·0904 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge 0·17201 Cal.
III. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Kupfers 0·0892 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge 0·15457 Cal.

Diese drei Versuche ergeben also, dass während der Abscheidung eines Gramm Kupfers aus der Lösung eine Wärmemenge von:

I. 1·822
II. 1·902
III. 1·733
Mittel 1·807
} Cal.

entwickelt wird.

B.

Versuche mit der Lösung $Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$
Specifische Wärme der Lösung nach J. Thomsen 0·952.

I. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zink 0·0611 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge 0·059712 Cal.
II. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zink 0·0667 Gramm
Entwickelte Wärmemenge 0·059582 Cal.
III. Gewicht des an der Kathode ausgeschiedenen Zink 0·0486 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge 0·051664 Cal.

Es beträgt also die während der Abscheidung von einem Gramm Zink entwickelte Wärmemenge:

I. 0·977
II. 0·893
III. 1·060
Mittel 0·977
} Cal.

Diese beiden Versuchsreihen lehren, dass während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Kupfer, beziehlich Zink aus den Sulfaten die Wärmemengen:

57.372 Cal.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

beziehungsweise:

$$31 \cdot 608 \text{ Cal.}$$

entwickelt werden. Es verhalten sich nun aber diese beiden Wärmetönungen zu einander, wie:

$$1 : 1 \cdot 81$$

während sich die betreffenden Affinitäten

$$\left.\begin{array}{l} {}^1/_2\,(Zn, O, SO_3\,aq) = 53 \cdot 005 \\ {}^1/_2\,(Cu, O, SO_3\,aq) = 27 \cdot 98 \end{array}\right\} \text{Cal.}$$

zu einander umgekehrt verhalten wie:

$$1 : 1 \cdot 89$$

Es geht also daraus hervor, dass die durch den Leitungswiderstand oder sonstige secundäre Einflüsse zerstörten oder besser gesagt, in Wärme umgesetzten Elektricitätsmengen sich zu einander umgekehrt verhalten wie die Affinitäten der in Betracht kommenden Jonen.

Nehmen wir ferner an, die gesammten, der Batterie bei den besprochenen Zersetzungen entzogenen Elektricitätsmengen würden in äquivalente Wärmemengen umgesetzt, so würden dieselben betragen:

$$\begin{array}{rl} \text{für } Zn\,SO_4 & 31 \cdot 608 + 53 \cdot 005 = 84 \cdot 613 \text{ Cal.} \\ Cu\,SO_4 & 57 \cdot 372 + 27 \cdot 98 \;\; = 85 \cdot 352 \end{array}$$

Es wäre also trotz der Verschiedenheit der durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeit der gesammte Energieverlust der Kette in beiden Fällen derselbe, das Faraday'sche Gesetz wäre also auch unter der Annahme einer bestimmten durch den Strom zu überwindenden Affinität zwischen den Jonen vollkommen verständlich.

Ich habe dieses Resultat noch einer weiteren Prüfung unterzogen. Wenn die in dem Elektrolyt durch den Leitungswiderstand, secundäre Processe u. dgl. m. in Wärme umgesetzte Elektricitätsmenge in der That um so geringer ist, eine je grössere Affinität die betreffenden Jonen zu einander haben, so muss nothwendiger Weise bei der Elektrolyse des Kupfersulfates und des Zinksulfates zwischen Kupfer-, beziehlich Zinkelektroden die entwickelte Wärmemenge für beide Salze gleich gross sein. Denn es ist ja klar, dass, wenn die durch die Auflösung der Anode unter Zurück-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bildung des ursprünglichen Salzes bedingte Wärmetönung in demselben Masse steigt, als die durch den Leitungswiderstand bedingte Wärmeentwicklung fällt, die Gesammtwärmeentwicklung in allen Fällen dieselbe bleiben muss.

Die Versuche wurden ganz in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, nur verwendete ich statt der Platinelektroden Kupfer-, beziehlich Zinkelektroden. Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welcher Ausdehnung die Voraussetzung von der unveränderten Zusammensetzung der Lösung erfüllt wurde, bestimmte ich bei jedem Versuche sowohl die Gewichtszunahme der Kathode als auch die Gewichtsabnahme der Anode. Beide waren in allen Fällen sehr angenähert gleich gross.

So fand ich, um ein Beispiel anzuführen, bei der Elektrolyse der Lösung:

$$Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$$

Gewichtszunahme der Kathode 0·1030
Gewichtsabnahme der Anode 0·1020
} Gramm

und bei der Elektrolyse der Lösung:

$$Cu\,SO_4 + 200\,H_2O$$

Gewichtszunahme der Kathode 0·1032
Gewichtsabnahme der Anode 0·1044
} Gramm.

Als Elektricitätsquelle diente ein Bunsen'sches Chromsäureelement. Ich führe, um das Detail nicht unnöthig zu häufen, von den zahlreichen Versuchen dieser Art, die ich ausgeführt habe, nur einige wenige an.

A.

Versuche mit der Lösung $Cu\,SO_4 + 200\,H_2O$.

I. Gewicht des abgeschiedenen Kupfer .	0·1038	Gramm.
Entwickelte Wärmemenge	0·13100	Cal.
II. Gewicht des abgeschiedenen Kupfer .	0·1115	Gramm.
Entwickelte Wärmemenge .	0·13944	Cal.
III. Gewicht des abgeschiedenen Kupfer	0·1135	Gramm.
Entwickelte Wärmemenge . .	0·13852	Cal.

Es werden also während der Abscheidung eines Gramm Kupfer aus der besagten Kupfersulfatlösung:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

I. 1·262
II. 1·251
III. 1·222
Mittel 1·244 } Cal.

entwickelt. Drei ganz analoge Versuche mit der Lösung:

$$Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$$

ergaben folgende Resultate:

I.	Gewicht des abgeschiedenen Zink	0·1025 Gramm.
	Entwickelte Wärmemenge	0·12647 Cal.
II.	Gewicht des abgeschiedenen Zink	0·1254 Gramm.
	Entwickelte Wärmemenge .	0·15577 Cal.
III.	Gewicht des abgeschiedenen Zink	0·1025 Gramm
	Entwickelte Wärmemenge	0·12742 Cal.

Es ergeben sich daraus für die während der Abscheidung eines Gramm Zink entwickelte Wärmemenge folgende Werthe:

I. 1·234
II. 1·242
III. 1·243
Mittel 1·239 } Cal.

Berechnet man daraus die Wärmemengen, welche während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes der beiden Metalle frei werden würden, so erhält man:

für $Cu\,SO_4$ 39·497
$Zn\,SO_4$ 39·958 } Cal.

also vollständig unserer Voraussetzung gemäss ergeben sich für beide Salze dieselben Werthe.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass sich diese Wärmetönungen mit der Concentration der Lösung wenig ändern. Ich führte je zwei Versuche mit den Lösungen:

$$Cu\,SO_4 + 100\,H_2O \text{ und } Zn\,SO_4 + 100\,H_2O$$

aus und zwar fand ich für die Wärmetönung während der Abscheidung eines Gramm des betreffenden Metalles:

für $Cu\,SO_4$:

I. 1·189
II. 1·189
Mittel 1·189 } Cal.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

für $Zn\,SO_4$:

$$\left.\begin{array}{r} \text{I. } 1{\cdot}209 \\ \text{II. } 1{\cdot}216 \\ \hline \text{Mittel } 1{\cdot}212 \end{array}\right\} \text{Cal.}$$

Es berechnet sich also für die während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes des betreffenden Metalles entwickelte Wärmemenge:

$$\left.\begin{array}{rl} \text{für } Cu\,SO_4 & 37{\cdot}75 \\ Zn\,SO_4 & 39{\cdot}39 \end{array}\right\} \text{Cal.}$$

also im Wesentlichen dieselben Werthe wie bei den früheren Versuchen.

Ich habe endlich noch eine Versuchsreihe mit einer Silbernitratlösung von der Concentration:

$$Ag_2N_2O_6 + 200H_2O$$

ausgeführt. Es waren diese Versuche mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da das Silber an der Kathode sich nicht in dichten Schichten, sondern in feinen Blättchen abschied, welche herabfielen, so dass die Bestimmung des metallisch ausgeschiedenen Silber nicht genau durchführbar war. Ich benützte daher zur Bestimmung der während des Versuches zersetzten Salzmenge nur den Gewichtsverlust der Anode.

Die Resultate der drei von mir ausgeführten Versuche waren folgende:

I. Gewichtsverlust der Anode	0·4488 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge	0·13707 Cal.
II. Gewichtsverlust der Anode	0·5566 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge	0·18053 Cal.
III. Gewichtsverlust der Anode	0·5443 Gramm.
Entwickelte Wärmemenge	0·17316 Cal.

Die Versuche ergeben mithin für die während der Abscheidung eines Gramm Silber entwickelte Wärmemenge:

$$\left.\begin{array}{r} \text{I. } 0{\cdot}305 \\ \text{II. } 0{\cdot}324 \\ \text{III. } 0{\cdot}318 \\ \hline \text{Mittel } 0{\cdot}316 \end{array}\right\} \text{Cal.}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es berechnet sich also für die während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Silber entwickelte Wärmemenge der Werth:

34·03 Cal.

Der Werth kommt dem für das Zink- und Kupfersulfat erhaltenen ziemlich nahe. Dass er etwas geringer ausfällt, könnte, ausser durch die Ungenauigkeit der Methode, noch durch folgenden Umstand erklärt werden.

Nach den Versuchen von Hittorff über die Wanderung der Jonen wird bei der Elektrolyse des Kupfersulfates und des Zinksulfates ein gleicher Antheil der lebendigen Kraft in kinetische Energie der Jonen verwandelt: es wandern gleiche Mengen von Kupfer und von Zink zu der Kathode, nämlich:

für Kupfer 0·356
„ Zink 0·364 } Theile des Äquivalentes.

Für das Silber trifft das aber nicht zu. Bei der Elektrolyse des Silbernitrates wandern

0·474 Theile des Äquivalentes

zu der Kathode, es wird mithin ein grösserer Antheil der in Gestalt von Elektricität der Lösung zugeführten lebendigen Kraft in kinetische Energie der Theilmolekeln verwandelt, es kann mithin nur ein geringerer Antheil derselben in Wärme umgesetzt werden.

Ich habe endlich im Anschluss an die bisher besprochenen Versuchsreihen einige Versuche über die Elektrolyse gemischter Lösungen ausgeführt.

Es wurden die beiden Lösungen

$$Cu\,SO_4 + 200\,H_2O \text{ und}$$
$$Zn\,SO_4 + 200\,H_2O$$

zu gleichen Theilen mit einander gemischt und eine abgewogene Menge dieser Lösung innerhalb des Calorimeter zwischen Platinelektroden durch den Strom von zwei Bunsen'schen Chromsäureelementen elektrolysirt.

Ein Vorversuch ergab in vollständiger Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen von Poggendorf und Magnus, dass die Metallabscheidung an der Kathode aus reinem Kupfer bestand, während Zink in derselben nicht nachgewiesen werden konnte. Es ergab sich ferner der Unterschied, dass während aus der reinen Kupfersulfatlösung das Metall vollkommen dicht abge-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schieden wurde, der Metallniederschlag bei der Elektrolyse der gemischten Lösung nur zum Theil aus dichtem Kupfer bestand, während ein anderer Theil der Kupfers sich in lockerer, schwammiger Gestalt abgeschieden hatte. Es musste daher die Gewichtsbestimmung des abgeschiedenen Kupfer in der Weise ausgeführt werden, dass man den Metallniederschlag in verdünnter Salpetersäure auflöste und die Menge des aus dieser Lösung durch Kaliumhydroxyd gefällten Kupferoxydes wog.

Ich fand, dass während der Abscheidung eines Gramm Kupfer aus der gemischten Lösung:

1·736 Cal.

entwickelt wurden.

Die Abscheidung des reinen Kupfer an der Kathode kann in zweifacher Weise gedeutet werden. Entweder man nimmt mit Favre an, der Strom zerlege zunächst das leichter zersetzliche Kupfersulfat und lasse das Zinksulfat intact, oder man deutet mit Hittorff den Vorgang in der Weise, dass man annimmt, beide Salze würden zu gleichen Theilen zerlegt, das Zink löse sich aber an der Kathode in der Kupfersulfatlösung unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Kupfer wieder auf. Abgesehen davon, dass die letztere Deutung dem Faraday'schen Gesetze besser entspricht, scheint mir auch das Aussehen des abgeschiedenen Kupfer den Gedanken an eine secundäre Abscheidung eines Theiles desselben sehr nahe zu legen.

Eine thermochemische Entscheidung über die Zulässigkeit der einen oder der anderen Deutung des Vorganges ist wegen einer sonderbaren Eigenschaft der aufzulösenden Gleichung nicht zu erbringen.

Nehmen wir an, von dem einen Gramm Kupfer, welches aus der gemischten Lösung abgeschieden wurde, seien x Theile durch den Strom direct abgeschieden worden, $(1—x)$ Theile dagegen durch die secundäre Auflösung des zunächst abgeschiedenen Zink in der Kupfersulfatlösung. Da nach Thomsen die Wärmetönung:

$$(Cu\,SO_4\,aq, Zn) = 50{\cdot}05 \text{ Cal.}$$

ist, so entspricht der Ausfällung eines Gramm Kupfer durch metallisches Zink aus der Sulfatlösung die Wärmetönung:

0·788 Cal.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wir erhalten mithin die Gleichung:

$$1{\cdot}807\,x + (1-x)\,0{\cdot}788 + (1-x)\,\frac{65}{63{\cdot}5}\,0{\cdot}977 = 1{\cdot}736.$$

Der dritte Summand entspricht der Wärmetönung, welche durch die ursprüngliche Abscheidung des Zink durch den Strom bedingt ist. Lösen wir diese Gleichung in Bezug auf x auf, so erhalten wir:

$$0{\cdot}02\,x = -0{\cdot}051$$

d. h. sehr angenähert:

$$x = \frac{0}{0.}$$

Die Gleichung besitzt also unendlich viele Wurzeln, woraus das merkwürdige Resultat folgen würde, dass bei der Elektrolyse eines Gemenges von Zinksulfat und Kupfersulfat stets dieselbe Wärmemenge entwickelt wird, unabhängig von dem Verhältniss, nach welchem die beiden Lösungen mit einander gemischt werden, nach welchem also auch die beiden Metalle sich aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst an der Kathode abscheiden. Eine unerlässliche Voraussetzung ist natürlich, dass sich noch genügend viel Kupfersulfat in der Lösung befindet, damit der besprochene secundäre Process vor sich gehen kann.

Ich mischte, um diese Folgerung einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, die beiden Sulfatlösungen in dem Verhältniss, dass die Zinklösung zwei Drittel der Mischung ausmachte, und elektrolysirte dieselbe zwischen Platinelektroden. Auch hier schied sich an der Kathode reines Kupfer ab, während Zink nicht nachgewiesen werden konnte. Die während der Abscheidung eines Gramm Kupfer beobachtete Wärmeentwicklung betrug:

1·832 Cal.

ein Werth, der mit dem, bei dem ersten Versuche erhaltenen merklich übereinstimmt.